

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開2000-45129 (P2000-45129A)

(43) 【公開日】平成12年2月15日 (2000. 2. 15)

(54) 【発明の名称】高強度無機繊維

(51) 【国際特許分類第7版】

D01F 9/08

C04B 35/50

D01D 5/08

【FI】

D01F 9/08 Z

C04B 35/50

D01D 5/08 F

【審査請求】未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】OL

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】特願平10-208244

(22) 【出願日】平成10年7月23日 (1998. 7. 23)

(71) 【出願人】

【識別番号】000000206

【氏名又は名称】宇部興産株式会社

【住所又は居所】山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 45129(P2000 - 45129A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 February 15 day (2000.2.15)

(54) [Title of Invention] HIGH STRENGTH INORGANIC FIBER

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

D01F 9/08

C04B 35/50

D01D 5/08

[FI]

D01F 9/08 Z

C04B 35/50

D01D 5/08 F

【Request for Examination】 Examination not requested

【Number of Claims】 5

【Form of Application】 OL

【Number of Pages in Document】 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 208244

(22) [Application Date] 1998 July 23 days (1998.7.23)

(71) [Applicant]

【Applicant Code】 000000206

【Name】 UBE INDUSTRIES LTD. (DB 69-056-0008)

【Address】 Yamaguchi Prefecture Ube City Nishihommachi 1-12 32

(71) [Applicant]

【識別番号】 5 9 1 1 1 2 6 2 5

【氏名又は名称】 井上 明久

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 【発明者】

【氏名】 井上 明久

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 【発明者】

【氏名】 和久 芳春

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 中川 成人

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 大坪 英樹

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 7 7 5 1 7

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敏 (外3名)

【テーマコード (参考)】 4L0374L045

【Fターム (参考)】 4L037 CS22 FA03 FA05 FA06 PA32
UA06 UA10 UA12 UA15 4L045 AA05 BA02 BA49 BA60 DA

(57) 【要約】

【課題】 室温においても高温においても高強度を有し、高温における耐酸化性が良好な酸化物繊維を得ること。

[Applicant Code] 591112625

[Name] INOUE AKIHISA

[Address] Miyagi Prefecture Sendai City Aoba-ku Kawauchi M ohasekura 35 Kawauchi Residence 11-806

(72) [Inventor]

[Name] Inoue Akihisa

[Address] Miyagi Prefecture Sendai City Aoba-ku Kawauchi M ohasekura 35 Kawauchi Residence 11-806

(72) [Inventor]

[Name] Kazuhisa Yoshiharu

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okus 197 8-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Nakagawa adult

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okus 197 8-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Otsubo Hideki

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okus 197 8-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100077517

[Patent Attorney]

[Name] ISHIDA TAKASHI (3 OTHERS)

[Theme Code (Reference)] 4L0374L045

(57) [Abstract]

[Problem] It possesses high strength regarding room temperature, and regarding high temperature obtain oxide fiber where oxidation resistance in high temperature is satisfactory.

【解決手段】 Ln (Ln は少なくとも一種の希土類金属元素)、 A (A は Al 、 Cr 、 Fe 及び Ga からなる群から選択される少なくとも一種の元素)及び O から構成される溶融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造される Ln 、 A 、及び O から構成される繊維を $700\sim1700^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより製造される、結晶質の $\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$ 相、結晶質の LnAO_3 相及び結晶質の A_2O_3 相からなる群から選択される少なくとも一種の結晶質相と、 Ln 、 A 及び O からなる群から選択される少なくとも二種の元素から構成される非晶質相から構成される高強度無機繊維。

[Means of Solution] Ln (As for Ln rare earth metal element o f at least one kind), Contacting roll, it cools molten liquid which is formed from the A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Fe and Ga element of at least one kind which) and O, solidification doing in fine line, it is produced Ln , A, high strength inorganic fiber which is formed from amorphous phase which is formed from the element of at least two kinds which is selected from crystalline phase of at least one kind which is selected from group which is produced by heating fiber which is formed from and O with 700 to 1700 $^{\circ}\text{C}$, consists of crystalline $\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$ phase, crystalline LnAO_3 phase and crystalline A_2O_3 phase and group which consists of Ln , A and O.

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ln (Ln は少なくとも一種の希土類金属元素)、 A (A は Al 、 Cr 、 Fe 及び Ga からなる群から選択される少なくとも一種の元素)及び O から構成される溶融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造される Ln 、 A 、及び O から構成される繊維を $700\sim1700^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより製造される、結晶質の $\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$ 相、結晶質の LnAO_3 相及び結晶質の A_2O_3 相からなる群から選択される少なくとも一種の結晶質相と、 Ln 、 A 及び O からなる群から選択される少なくとも二種の元素から構成される非晶質相から構成される高強度無機繊維。

[Claim(s)]

[Claim 1] Ln (As for Ln rare earth metal element of at least one kind), Contacting roll, it cools molten liquid which is formed from the A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Fe and Ga element of at least one kind which) and O, solidification doing in fine line, it is produced Ln , A, high strength inorganic fiber which is formed from amorphous phase which is formed from the element of at least two kinds which is selected from crystalline phase of at least one kind which is selected from group which is produced by heating fiber which is formed from and O with 700 to 1700 $^{\circ}\text{C}$, consists of crystalline $\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$ phase, crystalline LnAO_3 phase and crystalline A_2O_3 phase and group which consists of Ln , A and O.

【請求項 2】 A が Al 及び/又は Cr である請求項 1 記載の高強度無機繊維。

[Claim 2] High strength inorganic fiber which is stated in Claim 1 where A is Al and/or Cr.

【請求項 3】 結晶質相が繊維中に均一に分散して存在し、かつその粒子径が揃っていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高強度無機繊維。

[Claim 3] Crystalline phase dispersing to uniform in fiber, it exists, high strength inorganic fiber which is stated in Claim 1 or 2 which designates that at same time the particle diameter has been even as feature.

【請求項 4】 希土類金属元素が、 Er 、 Yb 、 Dy 、 Y 、 Gd 、 La 、 Sm 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Tb 、 Ho 、 Tm 及び Lu からなる群から選択される少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 1～3 に記載の高強度無機繊維。

[Claim 4] Rare earth metal element, high strength inorganic fiber which is stated in Claim 1 to 3 which designates that it is a element of at least one kind which is selected from group which consists of Er, Yb, Dy, Y, Gd, La, Sm, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, T and Lu as feature.

【請求項 5】 希土類金属元素が、 Er 、 Yb 及び Dy からなる群から選択される少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 4 に記載の高強度無機繊維。

[Claim 5] Rare earth metal element, high strength inorganic fiber which is stated in Claim 4 which designates that it is a element of at least one kind which is selected from group which consists of Er, Yb and Dy as feature.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、セラミックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に使用される無機繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属の弾性率及び高温強度の改善、セラミックスの韌性の改善等を目的として、 Al_2O_3 系、 SiC 系等の連続繊維をその強化材として適用するための研究開発が活発に行われている。 Al_2O_3 系繊維は、高温における耐酸化性が良好なことや溶融金属に対して比較的安定であることなどから、上記用途への適用が期待されている。しかしながら、 Al_2O_3 系繊維は、例えば Ti 及び Ti 基合金などの金属強化用としては引張強度が十分に高くない。したがって、高温における耐酸化性が良好な酸化物であって、 Al_2O_3 系繊維以上の高強度を有する繊維の開発が待たれている。

【0003】米国特許第5,605,870号には、10 poises以下の粘度を有する溶融液より製造されるセラミックファイバーが開示されている。この繊維は、それ自体公知のいわゆるmelt extraction法により製造され、非晶質相及び／又は結晶相から構成されている。しかし、クレーム1の記載によると、「結晶粒径がlinear matt surfaced lineより放射線状に増加する」との限定があり、本発明による結晶質相が繊維中に均一に分散して存在し、かつその粒子径が揃っている無機繊維とは異なるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような現状を鑑みて、本発明者らは、室温においても高温においても高強度を有し、高温における耐酸化性が良好な酸化物繊維を得るべく鋭意研究を重ね、本発明に記す新規な無機繊維を見出した。すなわち、Ln (Lnは少なくとも一種の希土類金属元素)、A (AはAl、Cr、Fe及びGaからなる群から選択される少なくとも一種の元素)及びOから構成される溶融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造されるLn、A、及びOから構成される繊維を700～1700°Cで加熱することにより製造される、結晶質の $\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$ 相、結晶質の LnAO_3 相及び結晶質の A_2O_3 相からなる群から選択される少なくとも一種の結晶質相と、Ln、A及びOからなる群から選択される少なくとも二種の元素から構成される非晶質相から構成される無機繊維が、室温においても高温においても高強度を有することが見出された。

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, is in addition something such as insulation regarding inorganic fiber which is used for broad application, filter or plastic, metal, ceramic and concrete or other reinforcement.

[0002]

[Prior Art] With modulus of metal and improvement of high temperature strength and the improvement etc of toughness of ceramic as object, Al_2O_3 system, the research and development in order to apply SiC or other continuous fiber as reinforcement is done actively. As for Al_2O_3 fiber, fact that etc it is a stability relatively from fact that oxidation resistance in high temperature is satisfactory and vis-a-vis molten metal, application to above-mentioned application is expected. But, as for Al_2O_3 fiber, tensile strength is not high in fully as the for example Ti and Ti basic alloy or other metal reinforcement. Therefore, being a oxide where oxidation resistance in high temperature is satisfactory, development of fiber which possesses high strength above Al_2O_3 fiber is expected.

【0003】In U. S. Patent No. 5,605,870 number, ceramic fiber which is produced is disclosed from the molten liquid which possess viscosity of 10 poise s or less. This fiber is produced by so-called melt extraction method of that itself public knowledge, is constituted from amorphous phase and/or crystal phase. But, according to statement of claim 1, "crystal grain diameter from linear matt surface line increases in radiating wires" with there is limitation, crystalline phase due to this invention dispersing to uniform in the fiber, it exists, inorganic fiber where at same time particle diameter has been even is something which differs.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As description above considering present state, in order that these inventors have high strength regarding room temperature, and regarding high temperature obtains the oxide fiber where oxidation resistance in high temperature is satisfactory, diligent research was repeated, novel inorganic fiber which is inscribed to this invention was discovered. namely, Ln (As for Ln rare earth metal element of at least one kind), Contacting roll, it cools molten liquid which is formed from the A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Fe and Ga element of at least one kind which) and O, solidification doing in fine line, it is produced Ln, A, It is produced by heating fiber which is formed from and the O with 700 to 1700 °C, inorganic fiber which is formed from amorphous phase which is formed from the element of at least two kinds which is selected from crystalline phase of at least one kind which is selected from group consisting of crystalline LnAO_3 phase, crystalline LnA_2O_3 phase

3 5123 and crystalline A₂O₃ phase and group which

and Owas discovered, possessing high strength regarding room temperature and regarding the high temperature.

【0005】本発明の目的は、室温から高温までの引張強度が大きく、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、セラミックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に好適に使用することができる無機繊維を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、結晶質のLn₃A₅O₁₂相（Lnは少なくとも一種の希土類金属元素、AはAl, Cr, Fe及びGaからなる群から選択される少なくとも一種の元素）、結晶質のLn_nAO₃相及び結晶質のA₂O₃相からなる群から選択される少なくとも一種の結晶質相と、Ln, A及びOからなる群から選択される少なくとも二種の元素から構成される非晶質相から構成され、室温から1000°Cの温度範囲で極めて高い強度を有する無機繊維に関する。

【0007】この無機繊維は、Ln（Lnは少なくとも一種の希土類金属元素）、A（AはAl, Cr, Fe及びGaからなる群から選択される少なくとも一種の元素）及びOから構成される溶融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造されるLn, A、及びOから構成される繊維を700～1700°Cで加熱することにより製造されるものである。

【0008】ここで、「非晶質」とは、透過電子顕微鏡観察によっても結晶格子像を確認することができない相の原子構造を意味し、「結晶質」とは、透過電子顕微鏡観察によって結晶格子像を確認することができる相の原子構造を意味する。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明におけるLnとしては、Er, Yb, Dy, Y, Gd, La, Sm, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも一種の希土類金属元素が挙げられ、特に、Er, Yb, Dyは得られる無機繊維の強度が高くなるので好ましい。

[0010] Aとしては、Al, Cr, Fe及びGaか

[0005] As for objective of this invention, tensile strength to high temperature is large from the room temperature, it is in addition such as insulation to offer inorganic fiber which can be used for ideal in broad application, filter or plastic, metal, ceramic and concrete or other reinforcement.

[0006]

[Means to Solve the Problems] You explain in detail below, concerning this invention. this invention crystalline Ln₃As O₁₂ phase (As for Ln rare earth metal element of at least one kind, as for A is selected from group which consists of Al, Cr, Fe and Ga element of the at least one kind which), is formed from amorphous phase which is formed from element of at least two kinds which is selected from crystalline phase of at least one kind which is selected from group which consists of crystalline Ln_nAO₃ phase and crystalline A₂O₃ phase and group which consists of Ln, A and the O, regards inorganic fiber which from room temperature quite possesses high strength with temperature range of 1000 °C.

[0007] It is something which is produced by heating fiber which is formed from Ln, A, and O where this inorganic fiber, Ln (As for Ln rare earth metal element of at least one kind), contacting roll, cools molten liquid which is formed from the A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Fe and Ga element of at least one kind which) and O, solidification does in fine line and is produced with 700 to 1700 °C.

[0008] Here, "amorphous" with, atom construction of phase which cannot verify crystal lattice image with transmission electron microscope observation is meant, "crystalline" with, atom construction of phase which can verify crystal lattice image by transmission electron microscope observation is meant.

[0009]

[Embodiment of Invention] Be able to list rare earth metal element of at least one kind which is selected from the group which consists of Er, Yb, Dy, Y, Gd, La, Sm, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, Tm, and Lu as Ln in the this invention, because especially, as for Er, Yb, Dy strength of inorganic fiber which is acquired becomes high, it is desirable.

[0010] As A, be able to list element of at least one kind which is

らなる群から選択される少なくとも一種の元素が挙げられ、特に、AがAl及び/又はCrの場合は得られる無機繊維の高温強度が高くなるので好ましい。

【0011】本発明の無機繊維におけるAの割合は、 A_2O_3 換算で10～90モル%の範囲にあることが好ましい。また、本発明の無機繊維の形状は、特に限定されないが、円形又は円形に近い断面を有することが好ましい。本発明の無機繊維は連続繊維としても短繊維としても使用できる。無機繊維の横断面の寸法は、断面形状にもより一概ではないが、3～50 μm の直径を有するものが良く、5～30 μm の直径を有するものがより好ましい。

【0012】本発明の無機繊維の室温、好ましくはさらに1000°Cにおける引張強度は、2.5GPa以上、好ましくは3.0GPa以上であることが望ましい。本発明の無機繊維は、極めて高い強度を有し、室温より1000°Cまでの温度範囲ではその強度はほとんど温度依存性を示さないことから、例えば、Ti、Ti基合金などの金属の強化用繊維等として特に有用である。

【0013】本発明の無機繊維は、Ln、A及びOから構成される溶融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造されるLn、A、及びOから構成される繊維を700～1700°Cで加熱することにより製造される。700～1700°Cでの加熱前の繊維（以下、中間繊維と記す）は、特願平9-353270号に記載された方法によって製造される。以下、その方法について詳細に説明する。

【0014】溶融前の原料としては、一般的にはLnの酸化物及びAの酸化物が用いられるが、溶融したときに酸化物になるものであれば良く、水酸化物、炭酸塩等を用いても良い。原料の形態としては、粉体、成形体、焼結体、凝固体のいずれでも良く、また、これらの二つ以上が組み合わさったものでも良い。

【0015】前記の原料の溶解方法は、少なくとも該原料の回転ロールに接触する部分をその融点以上の温度に加熱することが可能な方法であればいかなる方法でも良く、加熱源として、例えば、アーク、レーザー、電子ビーム、光、赤外線、高周波等を用いることができる。高周波を用いる場合は、該原料が室温近傍においてほとんど導電性を有さないために、導電性を有しかつ該原料の融点より高い融点を有する坩堝に該原料を収容する必要がある。例えば、Mo、W、Ta、Ir、Nb等の坩堝

selected from group which consists of Al, Cr, Fe and Ga, when especially, A is Al and/or Cr, because high temperature strength of inorganic fiber which is acquired becomes high it is desirable.

[0011] As for ratio of A in inorganic fiber of this invention, it is desirable with A_2O_3 conversion to be range of 10 to 90 mole%. In addition, geometry of inorganic fiber of this invention is not limited especially. It is desirable to possess cross section which is close to round or the round. As continuous fiber also as short fiber you can use inorganic fiber of this invention. dimension of cross-section of inorganic fiber is not more one approximation even in cross section shape. Those which possess diameter of 3 to 50 m are good, those which possess diameter of 5 to 30 m are more desirable.

[0012] Room temperature of inorganic fiber of this invention, preferably furthermore as for the tensile strength in 1000 °C, it is desirable to be a 2.5 GPa or greater and a preferably 3.0 GPa or greater. inorganic fiber of this invention quite has high strength, with temperature range to the 1000 °C as for strength especially it is useful from room temperature from the fact that for most part temperature dependence is not shown, as reinforcement fiber etc of for example Ti, Ti basic alloy or other metal.

[0013] Inorganic fiber of this invention, contacting roll, cools molten liquid which is formed from Ln, A and O, clotting does in fine line and is produced by heating fiber which is formed from Ln, A, the and O which are produced with 700 to 1700 °C. fiber (Below, intermediate filament you inscribe.) before heating with 700 to 1700 °C is produced by method which is stated in Japan Patent Application Hei 9-353270 number. You explain in detail below, concerning method.

[0014] As starting material before melting, generally it can use oxide of the Ln and oxide of A, but when melting, if it is something which becomes oxide, to be good, making use of hydroxide and carbonate etc it is good. As form of starting material, it is good with whichever of powder, the molded article, sinter and coagulant, in addition, these two or more unite and are good being something which is brought together.

[0015] If dissolution method of aforementioned starting material is method whose it is possible to heat portion which at least contacts roll of the said starting material to temperature of melting point or higher, it is good any method, it can use the for example arc, laser, electron beam, light, infrared light and high frequency etc as the heat source. When high frequency is used, said starting material because for most part it does not possess electrical conductivity in room temperature vicinity, electrical conductivity it is necessary to accommodate

が好適に用いられる。また、原料が粉体である場合も上記のような材質の坩堝や支持台を用いる必要があるが、この場合は上記坩堝に加えて、水などによって冷却を施したCu製の坩堝や支持台等を使用することもできる。原料が粉体である場合以外でもこれらの坩堝や支持台等を好適に使用することができる。

[0016] 原料の溶解は、大気中、不活性ガス中、還元性ガス中、炭化水素ガス中、真空中などいかなる雰囲気で行われても良いが、原料の融点以下の温度において酸化されやすい坩堝等を用いる場合は、アルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性ガス雰囲気中または真空中などで溶解を行うことが好ましい。また、アークにより原料を溶解する場合は、アークが発生するに十分なアルゴンガス等が雰囲気中に含まれている必要がある。

[0017] 回転ロールの材質には特に制限はないが、熱伝導率が大きいものや高融点金属などがロールの寿命や得られる繊維の品質の安定性の点で好ましい。具体的には、Cu、Cu合金、Mo、Ta、W、Ir等を好適に使用することができる。回転ロールと溶融液との接触は、例えば、溶融液に回転ロールの先端を回転接触させる、あるいは回転ロール上に溶融液を落下させるなどのいずれの態様でも良い。ただし、回転ロールの形状としては、その先端が溶融液と小さい面積で接触することが可能なものが、得られる繊維の断面形状を均一にするのに都合が良く、例えば図1に示すように、先端にV字型の突起を有する回転ロールを好適に使用することができる。

[0018] このような回転ロールを溶融液に接触させる際の回転ロールの周速度は10m/sec以下であることが望ましい。周速度が10m/secより速い場合は、断面積が一定の繊維を得ることが難しくなる場合があるためである。

[0019] 本発明の中間繊維を製造する装置としては、例えば図2に示すような構造を有するものを使用することができる。W電極(1)と水冷を施されたCu製坩堝(2)の間に発生させたアーク(3)により溶解されたLn、A及びOから構成される溶融液(4)をCu製坩堝を横方向に移動させることにより矢印の方向に回転するロール(5)に接触させ、細線状に凝固することで上記元素より構成される中間繊維(6)を得るものである。

said starting material in crucible which possesses high melting point from the melting point of possessing and said starting material. It can use for ideal for example Mo,W,Ta,Ir,Nb or other crucible. In addition, when starting material is powder, as described above the crucible of material and it is necessary to use support table, but in this case it can also use crucible and support table etc of Cu make which administers cooling in addition to above-mentioned crucible, with water etc. When starting material is powder, these crucible and support table etc can be used for ideal at in addition to.

[0016] Melting starting material is good being done, in atmosphere, in inert gas, in the reductive gas, in hydrocarbon gas and in vacuum middle class whatever atmosphere, but when crucible etc which oxidation is easy to be done is used in the temperature of melting point or lower of starting material, it is desirable to melt in or vacuum middle class argon gas and helium gas or other inert gas atmosphere. In addition, when starting material is melted with arc, arc occurs has necessity for sufficient argon gas etc to be included in atmosphere.

[0017] There is not especially restriction in material of roll. Thing and high melting point metal etc where thermal conductivity is large are desirable in the lifetime of roll and point of stability of quality of the fiber which is acquired. Concretely, Cu, Cu alloy and Mo, Ta, W, Ir etc can be used for ideal. Contact with roll and molten liquid end of roll turns contacts for example molten liquid, or it is good or other any embodiment which molten liquid falls on roll. However, as end molten liquid those whose it is possible with the small surface area to contact, are convenient in order to designate the cross section shape of fiber which is acquired as uniform as shape of the roll, shown in for example Figure 1, roll which possesses protrusion of the V-shape in end can be used for ideal.

[0018] This kind of roll case where it contacts molten liquid as for the perimeter velocity of roll it is desirable to be below 10 m/sec. When perimeter velocity is faster than 10 m/sec, is because there are times when it becomes difficult for cross-sectional area to obtain fixed fiber.

[0019] Those which possess kind of construction which is shown in for example Figure 2 as the equipment which produces intermediate filament of this invention, can be used. Contacting roll (5) which turns to direction of arrow molten liquid (4) which is formed from Ln, A and O which are melted by the arc (3) which occurs between Cu make crucible (2) which is administered the W electrode (1) and water cooling by moving Cu make crucible to transverse direction, it is something which obtains intermediate filament (6) which from above-mentioned element consists of thing which solidification is done in fine line.

【0020】中間繊維から本発明の無機繊維への転換は、中間繊維を700～1700°Cで加熱することにより行われる。中間繊維の加熱方法は、該繊維を700～1700°Cに加熱することが可能な方法であればいかなる方法でも良く、加熱源として、例えば、通電により発熱するSiC、MoSi₂などの発熱体、高周波、レーザー、電子ビーム、光、赤外線等を用いることができる。

【0021】一般的には、Al₂O₃、SiC等のセラミックス、Mo、Ta、W、Ir、Nb等の高融点金属製の坩埚等に中間繊維を収容して、坩埚ごと加熱を行う、または、同様の素材からなるドラムに中間繊維を巻き取り、ドラムごと加熱を行うなどの方法が用いられる。他にも、所定の温度に昇温された管状炉の炉内に繊維を連続して通す方法などを適用することもできる。また、より高い強度を有する繊維を得るために、結晶が繊維方向に成長するように、中間繊維が繊維の片側から繊維方向に徐々に加熱を受けるよう一方向加熱を行うこともできる。この場合の加熱処理は、上述のような管状炉の炉内に繊維を連続して通す方法によつても可能であるが、レーザー、電子ビーム、光、赤外線等を用いて、繊維又は被加熱部を繊維方向に移動させる方法を適用することもできる。

【0022】中間繊維の加熱処理は、大気中、不活性ガス中、還元性ガス中、炭化水素ガス中、真空中などいかなる雰囲気中で行われても良いが、用いられる坩埚、ドラム等の材質により制限を受ける場合がある。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明する。

実施例1

原料には α -Al₂O₃粉末とEr₂O₃粉末を用いた。 α -Al₂O₃粉末とEr₂O₃粉末をモル比で前者を81.1、後者を18.9の割合でエタノールを用いた湿式ボールミルによって混合し、得られたスラリーからロータリーエバボレータを用いてエタノールを除去した。得られた混合粉末をステンレス製のダイスを用いて一軸プレスにより直径10mm、高さ10mmの円柱状に成形し、次いでこの円柱状成形体をアークにより溶解しボタン状の凝固体を得た。このボタン状凝固体を図2に示す水冷を施したCu製坩埚(2)に収容し、その後、図

[0020] Conversion to inorganic fiber of this invention is done from intermediate filament by heating the intermediate filament with 700 to 1700 °C. If heating method of intermediate filament is method whose it is possible to heat the said fiber to 700 to 1700 °C, it is good any method, it can use SiC, MoSi₂ or other heat emitter, the high frequency, laser, electron beam, light and infrared light etc which the heat emission are done as heat source, with for example electrification.

[0021] Generally, accommodating intermediate filament in Al₂O₃, SiC or other ceramic and crucible etc of the Mo, Ta, W, Ir, Nb or other high melting point metallic, every crucible it heats, or, every windup and drum theor other method which heats can use intermediate filament for drum which consists of the similar material. In specified temperature continuing fiber inside furnace of tube furnace which the temperature rise is done is possible also fact that it applies method etc which it passes to in addition to. In addition, in order to obtain fiber which possesses a higher strength, in order for crystal to grow in fiber direction, it is possible also to do one direction kind of heating where intermediate filament from the one side of fiber gradually receives heating to fiber direction. It is possible also to apply method which moves fiber or suffering heated part to fiber direction as for heat treatment in this case, continuing fiber inside furnace of tube furnace, an above-mentioned way it is possible but, making use of laser, electron beam, light and the infrared light etc with method which it passes.

[0022] Heat treatment of intermediate filament is good being done, in atmosphere, in inert gas, in reductive gas, in hydrocarbon gas and in vacuum middle class whatever atmosphere, but there are times when restriction is received with crucible and drum or other material which are used.

[0023]

[Working Example(s)] Below, showing Working Example and Comparative Example, furthermore you explain concretely concerning this invention.

Working Example 1

- Al₂O₃ powder and Er₂O₃ powder were used to starting material. - Al₂O₃ powder and Er₂O₃ powder former 81.1 and the latter were mixed with mole ratio with wet ball mill which uses ethanol at ratio of the 18.9, ethanol was removed making use of rotary evaporator from the slurry which is acquired. mixed powder which is acquired making use of die of the stainless steel it formed in cylinder of diameter 10 mm and height 10 mm with the single screw press, next it melted this cylinder molded article with arc and acquired coagulant of button. It accommodated in Cu make crucible (2) which administers water.

2の機構が収容される系内を-0.04 MPa のアルゴンガス雰囲気にし、W電極とCu製坩堝の間にアークを発生させた。アークによってボタン状凝固体を溶解し、この溶解状態を維持したまま、Cu製坩堝を移動させて、2 m/sec の周速度で回転する先端に30°のV字型突起を有する直径70 mmのCu製ロールに接触させ、平均直径15 μmの連続繊維を得た。次いで、この中間繊維をAl₂O₃製の坩堝に収容し、MoSi₂製の発熱体が装着された箱型の電気炉を用いて空気中で加熱処理を行った。1000°C/hrの速度で昇温し、1100°Cで2 hr保持した後に降温し、平均直径15 μmの連続繊維を得た。得られた繊維は、Cu-Kα線を用いたX線回析、透過電子顕微鏡観察及び透過電子顕微鏡に設置された半導体X線検出器による特性X線の分析により、複数の20~30 nmのEr₃Al₅O₁₂結晶相、複数の20~30 nmのAl₂O₃結晶相及びEr₂O₃からなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2 mm/min、スパン25 mmの条件で、1000°Cの空気中の場合は負荷速度2 mm/min、スパン100 mmの条件で行った。測定された室温及び1000°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。

【0024】実施例2

原料にα-Al₂O₃粉末とYb₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を83.7、後者を16.3とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の20~30 nmのYb₃Al₅O₁₂結晶相、複数の20~30 nmのAl₂O₃結晶相及びYb₂O₃からなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

【0025】実施例3

原料にα-Al₂O₃粉末とDy₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を78.9、後者を21.1とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の20~30 nmのDy₃Al₅O₁₂結晶相、複数の20~30

cooling which shows this button coagulant in Figure 2 after it is designated inside of system where mechanism of Figure 2 is accommodated as the argon gas atmosphere of -0.04 MPa, generated arc between W electrode and the Cu make crucible. It melted button coagulant with arc, while this dissolved state is maintained, moving Cu make crucible, contacting Cu make roll of the diameter 70 mm which possesses V-shape protuberance of 30° in end which turns with perimeter velocity of 2 m/sec, it acquired continuous fiber of average diameter 15 μm. Next, this intermediate filament was accommodated in crucible of Al₂O₃ make, the heat treatment was done in air making use of electric furnace of box shape where the heat emitter of MoSi₂ make is mounted. temperature rise it did with rate of 1000 °C/hr, 2 hr after keeping, the cooling it did with 1100 °C, acquired continuous fiber of average diameter 15 μm. fiber which is acquired, Er₃Al₅O₁₂ crystal phase of 20 to 30 nm of the plural, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of plural and the amorphous phase which consists of Er, Al₂O₃ by analysis of characteristic X-ray with the semiconductor X-ray detector which is installed in x-ray diffraction, transmission electron microscope observation and the transmission electron microscope which use CuK-line, each phase dispersed to uniform in the fiber and it is understood that it exists. In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm. mean value of tensile strength with room temperature and 1000 °C which were measured is shown in Table 1.

[0024] Working Example 2

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 83.7 and the latter as 16.3, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example 1 making use of - Al₂O₃ powder and the Yb₂O₃ powder. fiber which is acquired Yb₃Al₅O₁₂ crystal phase of 20 to 30 nm of the multiple, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Yb, Al₂O₃ by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in same way as Working Example 1 is shown in Table 1.

[0025] Working Example 3

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 78.9 and the latter as 21.1, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example 1 making use of - Al₂O₃ powder and the Dy₂O₃ powder. fiber which is acquired Dy₃Al₅O₁₂ crystal phase

nmのAl₂O₃結晶相及びDy, Al, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

【0026】実施例4

原料に α -Al₂O₃粉末とY₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を82、後者を18とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の20~30nmのY₃Al₅O₁₂結晶相、複数の20~30nmのAl₂O₃結晶相及びY, Al, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

【0027】実施例5

原料に α -Al₂O₃粉末とGd₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を78、後者を22とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の15~25nmのGdAlO₃結晶相、複数の15~25nmのAl₂O₃結晶相及びGd, Al, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

【0028】実施例6

原料に α -Al₂O₃粉末とSm₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を69、後者を31とした以外は実施例5と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の15~25nmのSmAlO₃結晶相、複数の20~30nmのAl₂O₃結晶相及びSm, Al, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

of 20 to 30 nm of the multiple, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Dy, Al, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

[0026] Working Example 4

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 82 and the latter as 18, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example making use of - Al₂O₃ powder and the Y₂O₃ powder. fiber which is acquired Y₃Al₅O₁₂ crystal phase of 20 to 30 nm of the multiple, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Y, Al, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

[0027] Working Example 5

In starting material proportion former 78 and the latter were designated as 22 with mole ratio making use of - Al₂O₃ powder and the Gd₂O₃ powder, other than designating heat treatment temperature of intermediate filament as 1000 °C, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1. fiber which is acquired GdAlO₃ crystal phase of 15 to 25 nm of the multiple, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 15 to 25 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Gd, Al, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

[0028] Working Example 6

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 69 and the latter as 31, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example making use of - Al₂O₃ powder and the Sm₂O₃ powder. fiber which is acquired SmAlO₃ crystal phase of 15 to 25 nm of the multiple, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Sm, Al, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

【0029】実施例7

原料に α -Al₂O₃粉末とLa₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を77.5、後者を22.5とし、また回転ロールの周速度を1m/secにした以外は実施例5と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の15~25nmのLaAlO₃結晶相、複数の15~25nmのAl₂O₃結晶相及びLa, Al, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

[0029] Working Example 7

In starting material proportion former 77.5 and the latter were designated as 22.5 with mole ratio making use of α -Al₂O₃ powder and the La₂O₃ powder, in addition other than designating perimeter velocity of roll as the 1 m/sec, continuous fiber was acquired with method which is similar to that of Working Example 5. fiber which is acquired La Al O₃ crystal phase of 15 to 25 nm of the plural, was formed from Al₂O₃ crystal phase of 15 to 25 nm of plural and the amorphous phase which consists of La, Al, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

【0030】実施例8

原料にCr₂O₃粉末とEr₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を78、後者を22とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の25~35nmのErCrO₃結晶相、複数の25~35nmのCr₂O₃結晶相及びEr, Cr, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

[0030] Working Example 8

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 78 and the latter as 22, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example making use of Cr₂O₃ powder and the Er₂O₃ powder. fiber which is acquired Er Cr O₃ crystal phase of 25 to 35 nm of the multiple, was formed from Cr₂O₃ crystal phase of 25 to 35 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Er, Cr, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

【0031】実施例9

原料にCr₂O₃粉末とGd₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を80、後者を20とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の20~30nmのGdCrO₃結晶相、複数の20~30nmのCr₂O₃結晶相及びGd, Cr, Oからなる非晶質相から構成されており、各々の相が繊維中に均一に分散して存在していることがわかった。また、この繊維の引張試験を実施例1と同様にして行った結果を表1に示す。

[0031] Working Example 9

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 80 and the latter as 20, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example making use of Cr₂O₃ powder and the Gd₂O₃ powder. fiber which is acquired Gd Cr O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of the multiple, was formed from Cr₂O₃ crystal phase of 20 to 30 nm of multiple and the amorphous phase which consists of Gd, Cr, O by analysis which is similar to the Working Example 1, each phase dispersed to uniform in fiber and it is understood that it exists. In addition, result of doing tensile test of this fiber in sameway as Working Example 1 is shown in Table 1.

【0032】実施例10

原料にGa₂O₃粉末とGd₂O₃粉末を用い、その混合比をモル比で前者を69.2、後者を30.8とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維は実施例1と同様の分析により、複数の20~3

[0032] Working Example 10

In starting material proportion with mole ratio former other than designating the 69.2 and the latter as 30.8, continuous fiber was acquired with the method which is similar to Working Example 1 making use of Ga₂O₃ powder and the Gd₂O₃

THIS PAGE BLANK (USPTO)